

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-283170
 (43)Date of publication of application : 07.10.1994

(51)Int.CI.

H01M 4/38
H01M 10/24

(21)Application number : 03-263218

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 13.09.1991

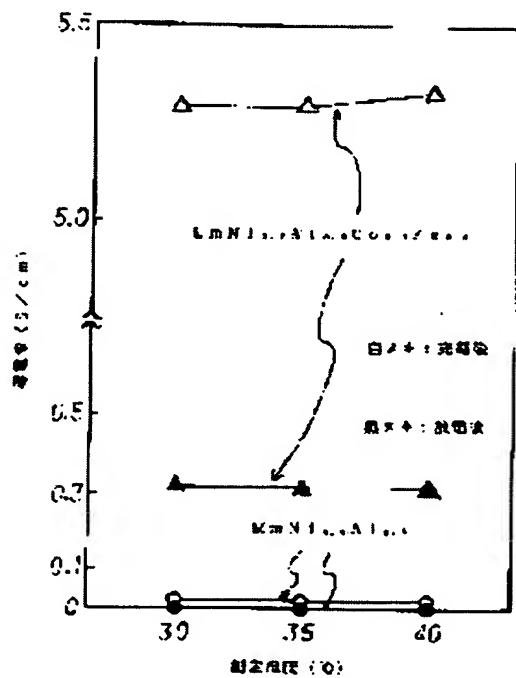
(72)Inventor : MORI HIROYUKI
HASEGAWA KEIICHI
WATADA MASAHIRO
OSHITANI MASAHIKO

(54) NICKEL-HYDROGEN BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nickel-hydrogen battery having excellent charging efficiency at the time of high temperature, and the self-discharge amount of which is small.

CONSTITUTION: Growth of the inner transition pore of no less than 30Ω radius is restricted to control the pore capacity to no more than 0.1ml/g . CoO powder is added by 1wt.% to nickel hydroxide powder, in which 7wt.% of zinc and 3wt.% of cobalt are dissolved, and a solution in which 1% of carboxymethyl cellulose is dissolved, is added thereto to form a fluid paste liquid. A predetermined amount of the liquid is filled in a nickel fiber substrate of 95% porosity, and after dried, it is pressed to form a nickel electrode. PVA aqueous solution is added by 3% to hydrogen storage alloy powder into paste form, which is filled in the nickel fiber substrate serving as a positive electrode, which is dried and pressed to provide a hydrogen storage electrode of $\text{MmNi}_3.7\text{Al}_0.3\text{Co}_0.7\text{Fe}_0.3$. These are combined together to provide a nickel-hydrogen battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3082348

[Date of registration] 30.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-283170

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)Int.Cl.⁵

H 01 M 4/38
10/24

識別記号

府内整理番号
A 8520-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平3-263218

(22)出願日 平成3年(1991)9月13日

(71)出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号

(72)発明者 森 宏之
大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

(72)発明者 長谷川 圭一
大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

(72)発明者 綿田 正治
大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

(74)代理人 弁理士 開口 宗昭

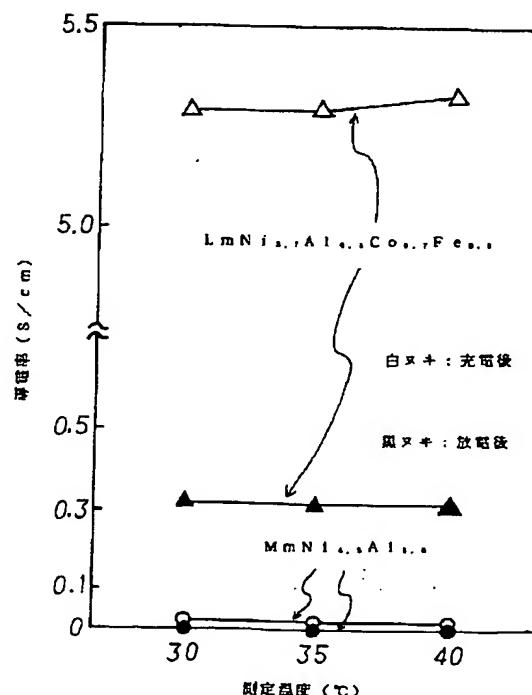
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ニッケルー水素電池

(57)【要約】

【目的】 高温時の充電効率が優れ、且つ自己放電量が少ないニッケル水素電池の提供する。

【構成】 細孔半径が30オングストローム以上の内部遷移細孔の発達を抑えて細孔容積を0.1ml/g以下に制御すると共に7wt%亜鉛と3wt%コバルトを固溶させた水酸化ニッケル粉末にC_oO粉末を10wt%混合し1%のカルボキシルメチセルロースを溶解した水溶液を加えて流動性のあるペースト液を作製し多孔度95%のニッケル繊維基板に所定量充填させ乾燥後プレスしてニッケル電極とした。一方水素吸蔵合金粉末に3%のPVA水溶液を加えペースト状態にして正極同様のニッケル繊維基板に充填し乾燥後プレスしてM_mN_{i3.7}A_{10.3}C_{0.7}F_{e0.3}の水素吸蔵電極を得た。これらを組み合わせてニッケルー水素電池を得た。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子数比による示性式が $MmN_i x A_1 y C_{0z}$ (Mm はミッショメタル、または希土類元素の混合物、 x, y, z は、 $3.5 < x \leq 4.5, 0.05 \leq y \leq 0.9, 0.1 \leq z \leq 1.5, 4.5 \leq x+y+z \leq 5.5$) である水素吸蔵合金電極を負極とし、水酸化ニッケルにII族元素及びコバルトを固溶させた活物質粒子にアルカリ電解液に溶解しコバルト錯イオンを生成するコバルト化合物を物理混合して作製されたニッケル電極を正極として構成されることを特徴とするニッケルー水素電池。

【請求項2】 原子数比による示性式が $MmN_i x A_1 y C_{0z}M_u$ (Mm はミッショメタル、または希土類元素の混合物、 x, y, z, u は、 $3.5 \leq x \leq 4.5, 0.05 \leq y \leq 0.9, 0.1 \leq z+u \leq 1.5, 4.5 \leq x+y+z+u \leq 5.5, M$ はFe、Mn、Cr、Cu、Siから選ばれた少なくとも一種以上の元素) である水素吸蔵合金電極を負極とし、水酸化ニッケルにII族元素及びコバルトを固溶させた活物質粒子にアルカリ電解液に溶解しコバルト錯イオンを生成するコバルト化合物を物理混合して作製されたニッケル電極を正極として構成されることを特徴とするニッケルー水素電池。

【請求項3】 前記II族元素として亜鉛を2wt%以上含有させると共に、コバルトを2wt%以上の範囲で含有させる請求項1または請求項2に記載したニッケルー水素電池。

【請求項4】 前記活物質粒子は半径が30オングストローム以上の遷移細孔の発達を抑制することによって全細孔容積を0.1ml/g以下とされている請求項1または請求項2または請求項3に記載したニッケルー水素電池。

【請求項5】 前記コバルト化合物は5~15wt%の範囲で物理混合される請求項1または請求項2または請求項3または請求項4に記載したニッケルー水素電池。

【請求項6】 前記Mm中のLa量が35wt%以上である請求項1乃至請求項5のいずれか1に記載したニッケルー水素電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明はニッケルー水素電池に関するものであり、特に正極に水酸化ニッケル電極を用い、負極にAB₅型水素吸蔵合金相を有する水素吸蔵電極を用いたニッケルー水素電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年のポータブルエレクトロニクス機器の小型軽量化および環境問題への社会的関心の高まりに伴い、それら機器の携帯電源に用いられている電池に対して、更なる高エネルギー密度化と無公害性とが強く要求されて来ている。それら要求に適合するものとして、密閉形ニッケル・金属水素化物蓄電池すなわちニッケルー水素電池が注目され、ニッケル・カドミウム蓄電池に替わるものとして開発実用化が進められている。

【0003】 ニッケルー水素電池は、正極に水酸化ニッケル電極、負極に水素吸蔵合金電極、セパレーターに耐アルカリ性不織布を用いて構成され、正極容量を負極容量より小さくするいわゆる正極制限とすることによって密閉化が成立している。従って、ニッケル水素電池の高容量化を図るために、正極の高エネルギー密度化が必要不可欠の要素であり、そのための電極として従来の焼結式ニッケル電極に替わり各種のペースト式ニッケル電極の開発が行われている。

【0004】 一般に、ペースト式ニッケル電極は、高多孔度の耐アルカリ性金属の基板に、活物質である水酸化ニッケル粉末を充填して作製され、そのエネルギー密度は、従来の焼結式電極の400mAh/mlに対して500mAh/ml程度の値を示す。また、ニッケル電極の高密度性を維持するために、水酸化ニッケルに少量のカドミウムを固溶状態で含有させて、電極膨潤を防止することが必要不可欠とされている。

【0005】 一方、負極の活物質である水素吸蔵合金においては、合金単位重量当たりの電気化学的容量は大きいが、サイクル寿命が短く且つ高価なLaNi₅合金に替わって、安価なMmNi₅系合金 (Mmは希土類元素の混合物) の研究開発が行われている。このMmNi₅系合金では、MmNi₅組成のNiの一部を各種元素に置換することによって、比較的に長寿命で高容量な水素吸蔵合金が開発され実用化されている。密閉形ニッケル水素電池では、上記のようなペースト式ニッケル電極および水素吸蔵合金電極が適用され、ニッケルカドミウム電池の1.5倍程度の高容量化が可能となり、実用化されるに至っている。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】 近年、ポータブルエレクトロニクス機器の多機能化、消費電力の増大や小型集約化が進むに伴い、その携帯電源である電池は機器内部に収納されるために、高温雰囲気下で使用される頻度が多くなって来ている。しかしながら、このような高温雰囲気下で、上記のニッケル水素電池を用いた場合、①充電効率の低下により電池容量が減少する、②放置中に大きな自己放電をする、③サイクル寿命が短くなる、等の問題があり、これら機器にニッケル水素電池を採用するにあたって解決しなければならない大きな課題となっている。また、環境問題の観点から、少量と言えどもカドミウムを使用しない無公害性のニッケル水素電池の開発も残された課題となっている。

【0007】 この発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、カドミウムを全く含有せず、高温時の充電効率が優れ、且つ自己放電量が少ないニッケル水素電池の提供を目的とするものである。

【0008】

【目的を達成するための手段】 すなわちこの出願の第1の発明によれば、原子数比による示性式が $MmN_i x A$

$1_y C o z$ (Mm はミッショメタル、または希土類元素の混合物、 x, y, z は、 $3.5 < x \leq 4.5, 0.05 \leq y \leq 0.9, 0.1 \leq z \leq 1.5, 4.5 \leq x+y+z \leq 5.5$) である水素吸蔵合金電極を負極とし、水酸化ニッケルにII族元素及びコバルトを固溶させた活物質粒子にアルカリ電解液に溶解しコバルト錯イオンを生成するコバルト化合物を物理混合して作製されたニッケル電極を正極として構成されるニッケルー水素電池が提供される。

【0009】ここで Mm はミッショメタル、または希土類元素の混合物であり、そのミッショメタルまたは希土類元素の混合物のうち L_a を35wt%以上含有させるのが良く、さらに好ましくは L_a を40wt%以上とするのが良い。 L_a が35wt%未満では得られる水素吸蔵電極の高温下における放電容量が不十分となり、 L_a が40wt%以上であれば、高温下における放電容量の低下が少ないからである。

【0010】また、以上のこの出願の第1の発明の水素吸蔵電極においては $3.5 < x \leq 4.5, 0.05 \leq y \leq 0.9, 0.1 \leq z \leq 1.5, 4.5 \leq x+y+z \leq 5.5$ とするのが良い。 x が3.5以下では放電電圧が低下し、逆に4.5を越えると $y+z$ の比率が低下するので A_1, C_o 添加の効果が得られなくなる。

【0011】 y が0.05未満では得られる水素吸蔵合金の結晶構造における格子間隔が小さく平衡解離圧が高いため、電気化学的に利用し得る水素量が減少する。逆に0.9を越えると結晶構造の格子間隔が過剰に拡大し、平衡解離圧が低下して水素吸蔵量が低下する。

【0012】 z が0.1未満では合金組成中に含む C_o 量が不十分で、 L_a 量の増加や A_1 の置換によって、得られる水素吸蔵合金に寿命の低下がみられる。逆に z が1.5を越えると得られる合金中の C_o 含有量が過剰となり、水素吸蔵量の低下がみられる。 $4.5 \leq x+y+z \leq 5.5$ の範囲外では、 AB_5 構造の金属間化合物の化学量論比から逸脱するため好ましくない。

【0013】またこの出願の第2の発明によれば、原子数比による示式式が $MmNi_x Al_y Co_z M_u$ (Mm はミッショメタル、または希土類元素の混合物、 x, y, z, u は $3.5 < x \leq 4.5, 0.05 \leq y \leq 0.9, 0.1 \leq z+u \leq 1.5, 4.5 \leq x+y+z+u \leq 5.5, M$ は Fe, Mn, Cr, Cu, Si から選ばれた少なくとも一種以上の元素) である水素吸蔵合金電極を負極とし、水酸化ニッケルにII族元素及びコバルトを固溶させた活物質粒子にアルカリ電解液に溶解しコバルト錯イオンを生成するコバルト化合物を物理混合して作製されたニッケル電極を正極として構成されるニッケルー水素電池が提供される。

【0014】ここで Mm はミッショメタル、または希土類元素の混合物であり、前述した第1の発明と同様に、そのミッショメタルまたは希土類元素の混合物のうち L_a を30wt%以上含有させるのが良く、さらに好ましくは L_a を40wt%以上とするのが良い。 L_a が30wt%未

満では得られる水素吸蔵電極の高温下における放電容量が不十分となり、 L_a が40wt%以上であれば、高温下における放電容量の低下がないからである。

【0015】また M は Fe, Mn, Cr, Cu, Si から選ばれた少なくとも1種以上の元素である。また、以上のこの出願の第2の発明の水素吸蔵電極においては $3.5 < x \leq 4.5, 0.05 \leq y \leq 0.9, 0.1 \leq z+u \leq 1.5, 4.5 \leq x+y+z+u \leq 5.5$ とするのが良い。 x が3.5以下では放電電圧が低下し、逆に4.5を越えると $y+z$ の比率が低下するので A_1, C_o 添加の効果が得られなくなる。

【0016】 y が0.05未満では得られる水素吸蔵合金の結晶構造における格子間隔が小さく平衡解離圧が高いため、電気化学的に利用し得る水素量が減少する。逆に0.9を越えると結晶構造の格子間隔が過剰に拡大し、平衡解離圧が低下して水素吸蔵量が低下する。

【0017】 $z+u$ が0.1未満では合金組成中に含む C_o 量が不十分で、 L_a 量の増加や A_1 の置換によって、得られる水素吸蔵合金に寿命の低下がみられる。逆に $z+u$ が1.5を越えると得られる合金中の C_o 及び Fe の含有量が過剰となり、他の成分特に Ni, A_1 の含有量が相対的に抑制される結果となり、放電容量の低下等の悪影響が生じ好ましくない。 $4.5 \leq x+y+z+u \leq 5.5$ の範囲外では、 AB_5 構造の金属間化合物の化学量論比から逸脱するため好ましくない。

【0018】さて、以上の第1及び第2の発明における前記II族元素としては亜鉛を用いるのが好ましく、その含有量は2wt%以上とするのが良く、さらに好ましくは2~10wt%とするのが良い。亜鉛の含有量が2wt%未満では著しい電極膨潤を生じ、電池寿命の低下をきたすことになり、逆に10wt%を越える場合には著しい放電電圧の低下を生じるため好ましくない。

【0019】さらに、以上の第1及び第2の発明におけるコバルトの含有量は2wt%以上とするのが良く、さらに好ましくは2~10wt%とするのが良い。コバルトの含有量が2wt%未満では高温下の充電効率向上作用が充分得られず、逆に10wt%を越える場合には著しい放電電圧の低下を生じるため好ましくない。

【0020】加えて、前記第1及び第2の発明における活物質粒子は半径が30オングストローム以上の遷移細孔の発達を抑制することによって全細孔容積を0.1ml/g以下とされる様にするのが良く、さらに好ましくは、全細孔容積は0.05ml/g以下とされるのがよい。半径が30オングストローム以上の遷移細孔が発達し、全細孔容積が0.1ml/gを越える場合には、活物質の高密度性は発現せず、エネルギー密度の低い粒子となり好ましくない。また全細孔容積が0.1ml/g以下であれば高エネルギー密度を有する高密度粉末となる。

【0021】さらに、前記第1及び第2の発明における前記コバルト化合物は5~15wt%の範囲で物理混合さ

れる様にするのが良い。コバルト化合物の混合量が5wt%未満では導電性ネットワークの形成が不十分で効果が小さく、逆に15wt%を越える場合には活物質のニッケルギー密度が低下するため好ましくない。

【0022】

【作用】高容量のニッケル一水素電池を実現するには、正極を構成するニッケル電極についても高容量化を図らなければならず、従来の焼結式電極では、エネルギー密度は400mAh/ccが限界であった。しかし多孔性の耐アルカリ性金属基板を集電体とし、活物質をペースト充填したニッケル電極では、活物質の単位容積当たりの充填量が増加するために高容量化が可能となりエネルギー密度も500mAh/ccと高い。

【0023】ここで、ペースト充填した電極は、活物質粒子間及び集電体との間の導電性が低いため、利用率が焼結式に比べ低い問題があった。これに対し、活物質粉末にコバルト化合物を添加することが有効であることが知られている。ここでこの添加剤は、水酸化ニッケルの結晶外において、アルカリ電解液中で溶解し、集電体と水酸化ニッケル粒子間を $HCoO_2 \rightarrow \beta-Co(OH)_2$ 反応によって接続する。さらに充電という電気化学的酸化によって導電率の高いオキシ水酸化コバルトに変化し($\beta-Co(OH)_2 \rightarrow CoOOH$ 反応)、集電体ニッケル繊維と水酸化ニッケル粒子間の電子の流れをスムーズにし、利用率を増大させる作用をもつ。

【0024】一方、更にエネルギー密度を向上させるためには、基板の多孔度に限界があることから、水酸化ニッケル粉末そのものを高密度化する必要がある。そこでその細孔半径が30オングストローム以上の内部遷移細孔の発達を阻止し、更に全細孔容積を0.1ml/g以下に制御した高密度なニッケル電極用活物質を利用すれば、600mAh/ccのエネルギー密度も可能となる。

【0025】しかし、このような活物質の高密度化にともない、電極寿命の低下を引き起こすことが明らかになった。ニッケル電極の充放電反応は、水酸化ニッケルの結晶内をプロトンが自由に移動することによって起こる。ところが、高エネルギー密度化を図るために、内部遷移細孔の発達を抑えた高密度な水酸化ニッケル粉末を用いた場合は、水酸化ニッケルの高密度化にともない結晶が微密になるため、結晶内のプロトン移動の自由さが限定される。しかも比表面積の減少により電流密度が増大し、高次酸化物 $\gamma-NiOOH$ が多量に生成するようになり電極膨潤を引き起こす。その機構は、 $\beta-NiOOH$ から $\gamma-NiOOH$ への活物質の低密度化に伴うものである。この様な正極膨潤が発生すると電池内で電解液の過在が起り、負極、セバレータでは電解液の枯渇状態となり電池寿命に達してしまう。そのために $\gamma-NiOOH$ の生成を抑制する必要がある。そこで、亜鉛などのII族元素を水酸化ニッケルに固溶体添加すると、結晶に歪を生じるため、プロトンの動きに自由さが増し $\gamma-$

$NiOOH$ の生成を減少する。

【0026】II族元素としてカドミウムを用いることもできるが、亜鉛を用いることで正極の無公害化を図ることができる。以上のようにして改良した高性能なニッケル極を正極とすることで、ニッケル一カドミウム電池と差別化できる特性を有するニッケル一水素電池とすることが可能となる。

【0027】水素吸蔵電極は、高温になると放電容量が減少する性質がみられる。この現象は、水素吸蔵合金の結晶構造に關係しており、結晶構造における格子間隔の大きい水素吸蔵合金は吸蔵速度が大きいため充電効率が良い傾向がみられる。また結晶構造における格子間隔が大きくなると水素吸蔵合金の平衡解離圧も下がる傾向があることから、この平衡解離圧を放電容量減少の程度についての指標とすることができる。

【0028】一般に合金の結晶格子間隔を拡げるためには、A1の添加が効果的であることが知られている。しかし、A1の添加によって格子間隔が拡大し平衡解離圧が下がるのに伴い、逆に水素吸蔵量の低下が見られる事から、A1の置換量には限界があり、 $0.05 \leq y \leq 0.9$ が適当である。一方、AB₅形水素吸蔵合金のAに相当するMm(ミッシュメタル)中のLa量を増加させると、Mm全体の水素化熱の絶対量(ΔH)が低下するため、水素吸蔵合金全体の平均解離圧は下がる。また、La量を増加させると吸蔵量の増大もみられる。従って、MmNi₅のMm中のLa量を増加させ、Niの一部をA1で適当量置換することにより、吸蔵量を低下させることなく平衡解離圧を下げることができる。

【0029】ところが、A1、Laいずれの元素もアルカリ電解液中で水素電位よりも卑な平衡電位を持つため、合金腐食を進行させる作用を合わせ持ち、そのため前述する様にA1を添加し、さらにLa量を増加する場合には、得られる水素吸蔵合金が腐食し易いものとなる。この様に耐腐食性が低い合金を電極として用いた場合、使用過程における腐食の進行により電極の寿命が短くなるという問題が生じる。

【0030】しかし、本発明者らは水素吸蔵合金中にCoを含むと、腐食の進行にともなう電極特性の低下が抑制されることを見いだし、さらにこの電極特性の低下を抑制するCoの作用についても明らかにした。

【0031】腐食の進行に伴う水素吸蔵合金電極の特性劣化は、腐食生成物が粒子間に介在し、合金粉末の導電性が低下するためであることが知られている。一方、Coの酸化還元電位と水素吸蔵電極の充放電電位領域は重なり、合金腐食により生成したCo(II)錯イオンは水素吸蔵電極の充電電位でCo金属に還元され、その際合金粒子間に導電性ネットワークを形成する。したがってCoを含む合金ではこのような導電性ネットワークの形成により、図1に示すように合金粒子間の導電性が補償されていることが確認される。

【0032】また、Coを含む合金の腐食形態は、Coを含まない合金と大きな差がみられる。Co粉末を合金粉末と混合して添加した場合においてもこの差がみられる事から、この腐食形態の違いは析出したCo、あるいは、放電の際溶出したCo錯イオンに起因するものと考えられる。

【0033】さらに、充電後および放電後に電極中に吸蔵されている水素量を測定したところ、図2に示すようにCoを含む合金では深い放電が可能なことがわかる。Coは水素のイオン化反応に対し優れた触媒活性を有することが知られており、このような放電深度の深さは合金表面に析出したCo層の触媒作用も加わって生じる現象であると考えられる。

【0034】以上のように、Coを合金組成中に含むことで、La量の増加やAlの置換によっても寿命の低下はみられず、高性能な電極として維持することができる。さらに、Co以外にCoの一部をFe、Mn、Cu、Cr、Siなどの元素で適量置換すると、電極の初期活性化が速やかになり、プラトーの平坦性が向上したり、耐食性が向上するなど、さらに高性能な電極とする事ができる。

【0035】すなわち一般にCoを含む合金は、空気中で表面に緻密な酸化皮膜を形成する。したがってこの様な不働態酸化皮膜が形成された合金素材を電極に用いた場合、使用に先立ち、電極の活性化のために数サイクルの充放電を繰り返すか、もしくは電極を作製する前に予め合金粉末を酸やアルカリでエッチング処理し、表面皮膜を除去する操作、あるいは電極作製工程すべてを不活性雰囲気にするなどの対策が必要となる。

【0036】この様なCo添加にともない生じる問題の解消を目的として、各種合金組成による電極の初期容量変化を調べたところ、図3に示すように合金組成中にFeを含むと、初期から安定した電極特性を得ることができ、前述した各種操作、対策は全く必要なくなることがわかった。これは可逆水素電位よりも僅かに卑な平衡電位を持つFeが、開路状態あるいは放電中の電極において溶出するため、前述した不働態酸化皮膜が容易に破壊されるのではないかと考えられる。また、この様に合金から溶出したFe錯イオンは、Co同様充電時に金属に還元され、導電性ネットワークを形成しており、このFeによる導電性ネットワーク形成作用によっても得られる電極の放電深度が深くなることから、Coの一部をFe等によって置換しても、Co添加による水素吸蔵合金の特性向上に対する悪影響はない。

【0037】以上のように改良された水素吸蔵電極と、前述の水酸化ニッケル電極によりニッケルー水素電池を構成するにあたっては、密閉形ニッケルーカドミウム電池と同様の構造をとることにより密閉化することができる。この構造では、負極の容量を正極よりも大きく持たせることにより、充電時に正極の酸素ガスが負極からの

水素ガス発生よりも実質的に早い時期に始まるよう設計されている。そのように正極から発生した酸素ガスは負極上で還元され、電池内圧は一定に保たれる。

【0038】ニッケルーカドミウム電池の場合には、酸素ガス吸蔵は一般に負極の金属カドミウムが酸化カドミウムに化学的に酸化されること、及び電解液中のH₂Oとの電気化学的反応により行われる。ところが、ニッケルー水素電池の場合、水素吸蔵合金自体が化学的に酸化を受けると、カドミウムのごとく再び還元されることなく酸化物、あるいは水酸化物となり、その部分は水素吸蔵能を失い機能し得なくなる。高温充電においては、ニッケル電極のいわゆる充電受け入れ特性が、低下するために、酸素ガス発生が充電初期から起こる。この様な状態では、水素吸蔵合金の酸化が促進されるため、電池寿命が低下する。従って、正極の高温充電受け入れ特性の改善は高温時の容量低下を防ぐだけでなく、電池寿命の向上にもつながる。

【0039】正極の高温充電受け入れ特性の低下は、活物質の酸化反応と酸素ガス発生反応が競合しやすくなることによる。従って、これを改善するためには、これら二つの反応の電位差を大きくすることが必要である。まず亜鉛の水酸化ニッケル活物質への固溶体添加は、前述したγ-NiOOHの生成を抑制する作用だけでなく、ニッケル正極の酸素発生電位を、貴にシフトし、酸素過電圧を増大させる作用も有する。一方、コバルトを水酸化ニッケル活物質に固溶体添加すると、充電電位が卑にシフトするため、亜鉛と同時に固溶体添加することでここで酸素過電圧が大きくなり、正極の充電受け入れ特性は向上する。この様な正極を用いることで高温特性の優れたニッケルー水素電池が可能となり、さらに高温下でのサイクル特性の向上もはかることができる。

【0040】

【実施例】以下、この発明を実施例に基づき説明する。ニッケル、亜鉛、コバルト、のアンミン錯イオンを混合した溶液を出発物質とし、弱アルカリ性の析出浴で攪拌条件、pH等を制御し亜鉛及びコバルトを固溶状態で添加した球状水酸化ニッケルを得た。出発物質中の各錯イオンの濃度比率を変化させることで亜鉛、コバルトの各種添加比率の粉末を得た。これらの粉末は、細孔半径が30オングストローム以上の内部遷移細孔の発達が抑えられており、さらに細孔容積が0.1ml/g以下に制御された非常に高密度なものであった。

【0041】図4に充電末期の正極活物質中に残存するγ-NiOOHの比率を示す。図に示されるように、水酸化ニッケルの結晶中に亜鉛を固溶状態で添加した実施例のものでは、γ-NiOOHの生成はほとんど認められないことがわかる。正極活物質の高密度化による比表面積の減少により、電解液から反応種プロトンの出入口が縮小するわけであるが、前述のように亜鉛を添加することで水酸化ニッケル結晶中に歪を持たせることにより

固相でのプロトン移動がスムーズになったものと考察される。一方、コバルトを単独で添加した場合、 $\gamma-\text{NiO(OH)}$ 生成防止効果はほとんどない。また、コバルト共存状態で亜鉛を添加しても、亜鉛単独で添加した場合と同様の効果があった。

【0042】次に7wt%亜鉛と3wt%コバルトを固溶させた前記水酸化ニッケル粉末に、アルカリ電解液に溶解し Co(II) 錯イオンを生成するコバルト化合物として、 CoO 粉末を10wt%混合した。これに1%のカルボキシルメチルセルロースを溶解した水溶液を加えて流動性のあるペースト液を作製した。このペースト液を多孔度95%のニッケル繊維基板に所定量充填させ、乾燥後プレスしてニッケル電極(A)とした。比較のため水酸化

ニッケル100%の粉末による電極(B)も作製した。【0043】一方、目的組成となるよう秤量した成分元素をるつぼに投入し、高周波溶解炉を用いて溶解し、冷却後機械粉碎することで、水素吸蔵合金粉末を得た。この粉末に3%のPVA水溶液を加え、ペースト状態にして正極同様のニッケル繊維基板に充填し、乾燥後プレスして、この発明の実施例組成として $\text{MmNi}_{3.7}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ の水素吸蔵電極(a)、および比較例組成として $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ の水素吸蔵電極(b)を得た。これらの電極を組み合わせたニッケル-水素電池の構成を以下表1に示す。

【0044】

【表1】

電池	正極	負極	
①	A	a	実施例
②	B	a	比較例
③	A	b	比較例
④	B	b	比較例

【0045】図5に、正極を変化させたときに、表1に示す①と②の電池を用いて45℃において1CmAの高電流密度で充電した場合の充電電圧を比較して示す。この発明の実施例の電池①は、比較例電池②に比べ充電電圧が低く、さらに酸素ガスサイクルが成立し始めたと考えられる電圧との電位差 η が大きい。したがって充電の30

受け入れ特性が、向上していることがわかる。表2には20℃を100%としたときの、45℃における容量比率を比較して示す。

【0046】

【表2】

	20℃容量に対する45℃容量比率
実施例電池①	98%
比較例電池②	26%

【0047】図6に実施例電池①と、実施例電池①と正極は同一であるが負極が比較例組成の前記(b)の電極である比較例③について放電電圧を比較して示す。この発明の実施例電池①は比較例電池③に比べ高い放電電圧を有することがわかる。カレントインタラプタにより調べると実施例電池は、比較例電池に比べ活性化過電圧などの、IR以外の抵抗成分による過電圧が小さいことが判明した。このことから、Co及びFeを合金組成中に含むことで放電反応が、スムーズに行なわれることがわかった。

【0048】実施例電池①及び比較例電池②、③、④のサイクル特性を図7に比較して示す。実施例電池①は、500サイクルを経過しても容量の低下がみられなかつ

たが、比較例電池②、③、④は、10サイクル程度で容量が低下した。またこれらの比較例電池②、③、④を解体して調べたところ、正極(B)を使った比較例電池②、④は $\gamma-\text{NiO(OH)}$ の生成によるニッケル電極の膨潤と電解液の枯渇が確認され、負極(b)を使った比較例電池③は合金腐食によって合金粒子間の導電性が悪化していることが確認された。以上より、高性能なニッケル-水素電池を実現するには(A)及び(a)の高性能な電極両方が同時に必要であることがわかる。なお、本実施例ではアルカリ電解液中で Co(II) 錯イオンを生成するコバルト化合物として CoO を用いたが、これに限らず、 $\alpha-\text{Co(OH)}_2$ 、 $\beta-\text{Co(OH)}_2$ 、あるいは酢酸コバルトなどでも良いが、溶解度や効果の点で

C_oOが最も好ましい。

【0049】また本実施例では、電極の基板として、ニッケル繊維基板を用いたが、この発明はこれに限るものではなく、エキスパンドメタル、発泡メタル、ニッケルめっきパンチングメタル、などを用いてもよい。

【0050】

【発明の効果】以上のようにこの出願の第1の発明のニッケル一水素電池によれば、原子数比による示性式がM_mN_iX_AY_CZ_Dである水素吸蔵合金電極を負極とし、水酸化ニッケルにII族元素及びコバルトを固溶させた活物質粒子にアルカリ電解液に溶解しコバルト錯イオンを生成するコバルト化合物を物理混合して作製されたニッケル電極を正極として構成されるようにしたので、高温特性に優れ長寿命でエネルギー密度が高く、かつ無公害なニッケル一水素電池とことができ、極めて工業的価値の大きなニッケル一水素電池を得ることができるという優れた孔かが奏される。

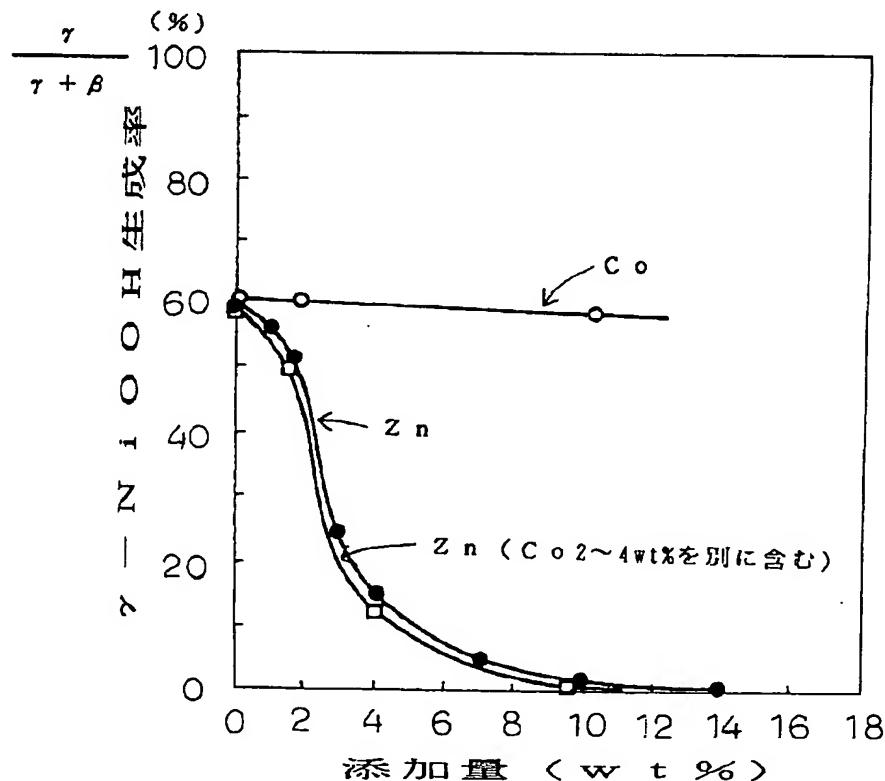
【0051】またこの出願の第2の発明のニッケル一水素電池がによれば、原子数比による示性式がM_mN_iX_AY_CZ_DM_Eである水素吸蔵合金電極を負極とし、水酸化ニッケルにII族元素及びコバルトを固溶させた活物

質粒子にアルカリ電解液に溶解しコバルト錯イオンを生成するコバルト化合物を物理混合して作製されたニッケル電極を正極として構成されるようにしたので、サイクル寿命などを低下させることなく高温特性を向上させることができるものならず、電池を活性化するために煩雑な操作や対策を講じるまでもなく速やかに活性化し、放電電圧も高い電池とができるという効果がある。

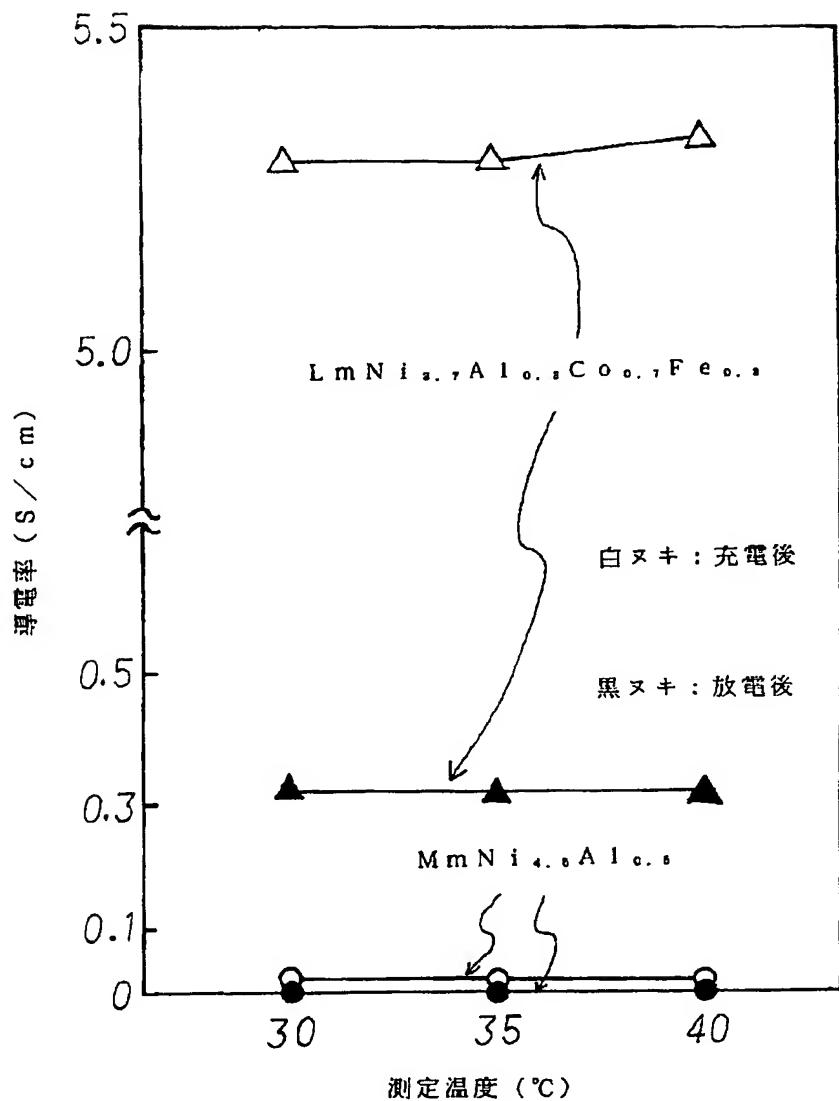
【図面の簡単な説明】

- 10 図1 C_o添加による合金粉末の導電率変化を示す図である。
 図2 電極の放電深度を示す図である。
 図3 各種合金組成と放電容量の関係を示す図である。
 図4 C_o及びZn添加量とγ-NiOOHの生成量の関係を示す図である。
 図5 この発明の実施例と比較例の電池の充電電圧曲線を示す図である。
 図6 この発明の実施例と比較例の電池の放電電圧を示す図である。
 20 図7 この発明の実施例と比較例の電池の充放電サイクル数と放電容量を示す図である。

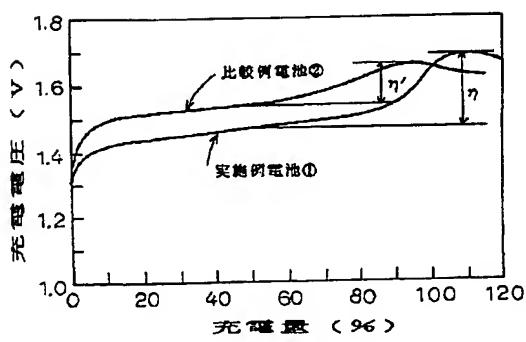
【図4】



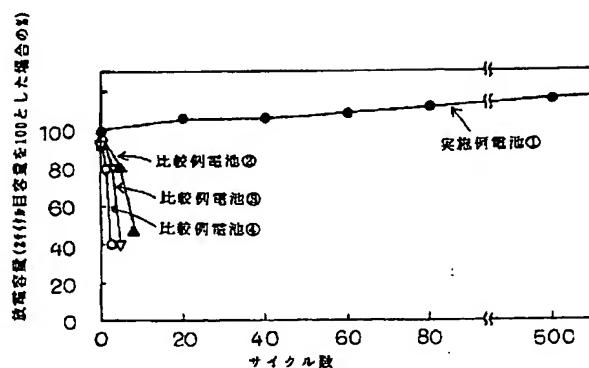
【図1】



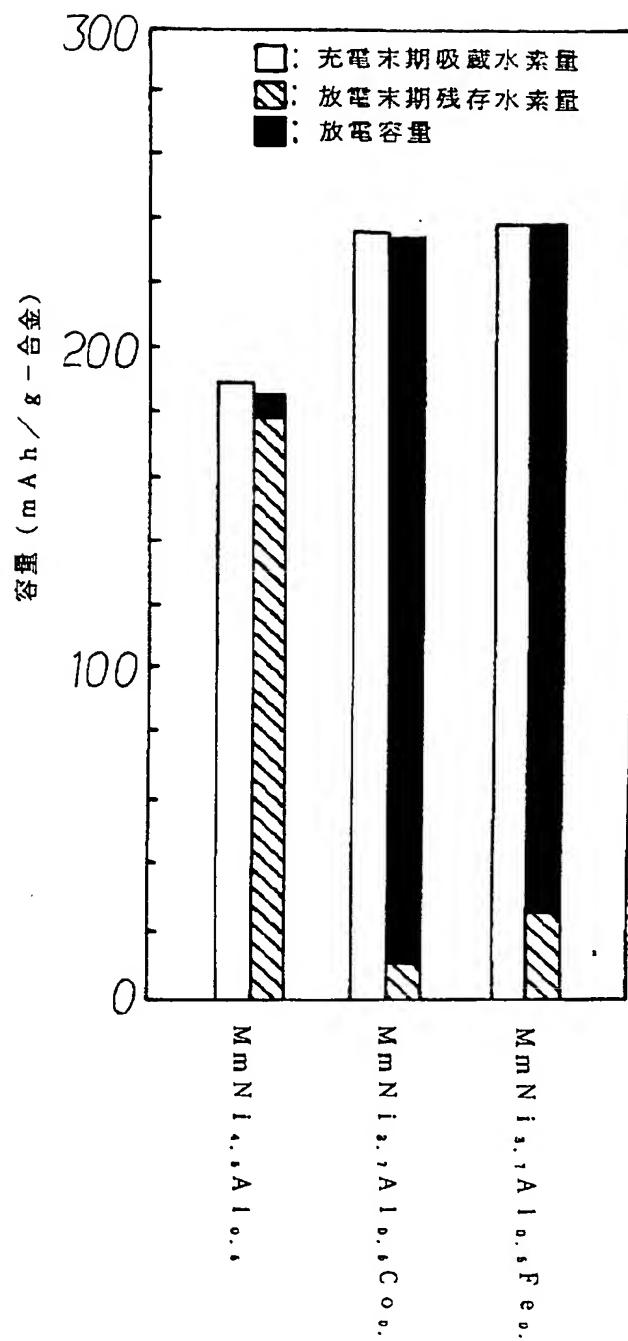
【図5】



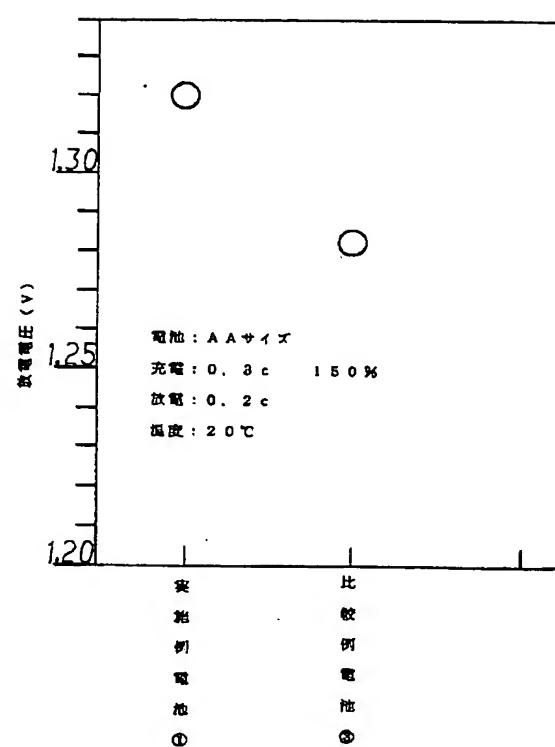
【図7】



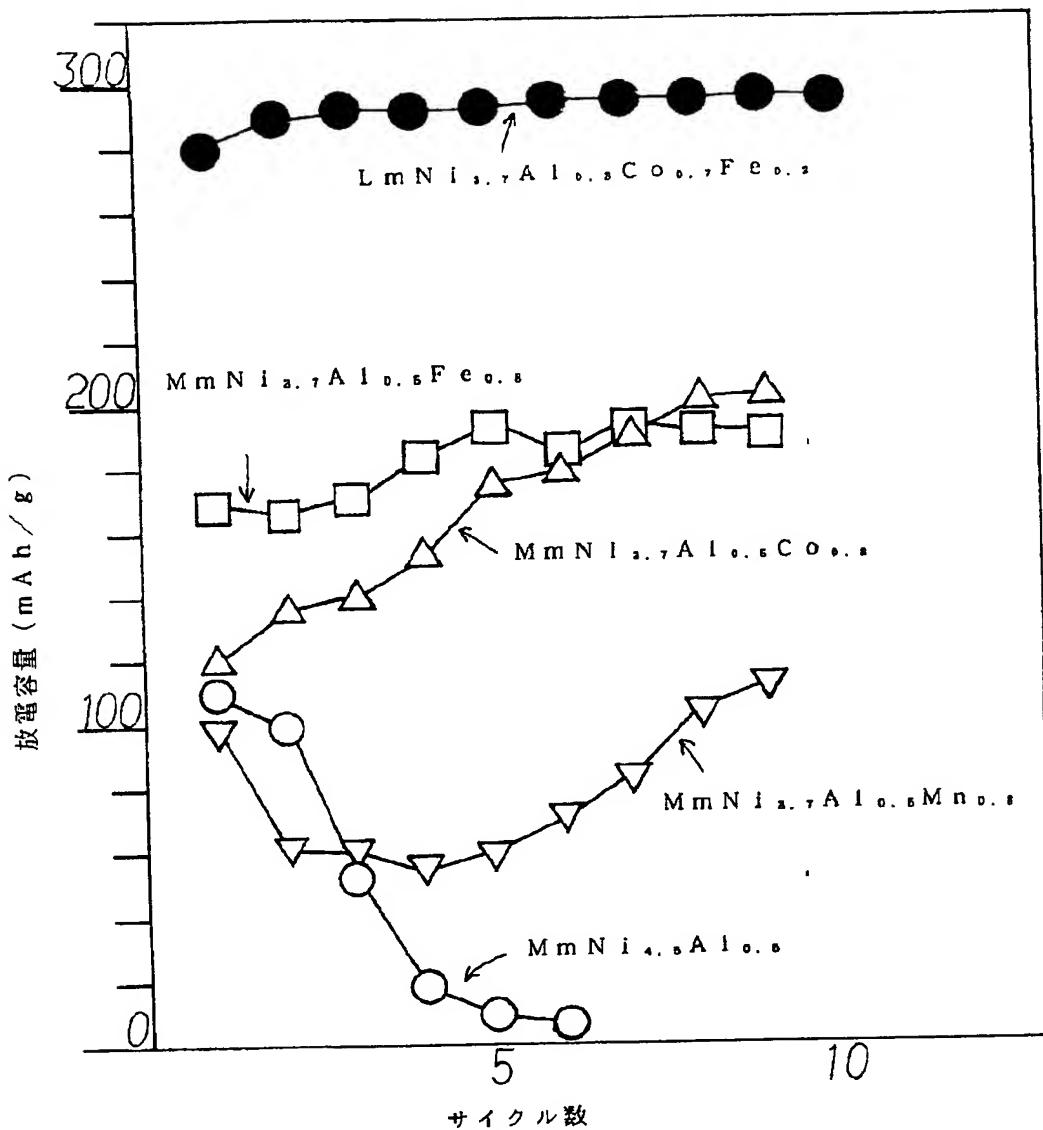
【図2】



【図6】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 押谷 政彦
 大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株
 式会社内